

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56147809 A**

(43) Date of publication of application: 17 . 11 . 81

(51) Int. Cl.

**C08F220/06**  
**C08F 2/10**

(21) Application number: 55051953

(22) Date of filing: 18 . 04 . 80

(71) Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(72) Inventor:  
TATEGAMI YOSHIHARU  
OGURA MASATO  
IMAI MASAYOSHI  
KITAMURA SHUJI  
FUJITA FUMIO  
ONISHI TOSHIHIRO

**(54) HIGHLY WATER ABSORBING HYDROGEL AND ITS PREPARATION**

**(57) Abstract**

**PURPOSE:** To obtain the titled substance, having improved water absorbing property particularly on the alkaline side, and suitable for sanitary articles, by copolymerizing a monomer component consisting of a water-soluble salt of (meth)acrylic acid and methacrylic or acrylic acid in a specific proportion in the presence of a crosslinking agent in an aqueous medium.

**CONSTITUTION:** A suspension containing (A) a monomer component consisting of a water-soluble salt of (meth)acrylic acid and methacrylic acid or acrylic acid

at a weight ratio of 98W10:2W90, preferably 95W40:5W60 in an amount of at least 70wt% or more based on the total comonomer, (B) 0.01W1wt%, preferably 0.01W 0.5wt%, crosslinking agent having two or more reactive groups copolymerizable with the component (A), e.g. ethylene glycol diacrylate, and (C) a catalyst, e.g. ammonium persulfate, is polymerized by spraying in an inert gaseous medium at 100W250°C to give the aimed hydrogel having reversible absorption and release of water with a pH of water and no toxicity.

**USE:** A separating agent, drying agent, water retaining agent, etc. for water in oil.

**COPYRIGHT:** (C)1981,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—147809

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 220/06  
2/10

識別記号

庁内整理番号  
7133—4 J  
6505—4 J

③ 公開 昭和56年(1981)11月17日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ⑭ 高吸水性ヒドロゲル及びその製造方法

② 特 願 昭55—51953

② 出 願 昭55(1980)4月18日

⑦ 発 明 者 立上義治

新居浜市星越町10番3号

⑦ 発 明 者 小倉真人

新居浜市一宮町2丁目6番435号

⑦ 発 明 者 今井正芳

新居浜市磯浦町18番12号

⑦ 発 明 者 北村周治

茨木市舟木町7—3

⑦ 発 明 者 藤田文男

高槻市玉川1丁目26番地1—210号

⑦ 発 明 者 大西敏博

高槻市玉川1丁目26番地1—407号

⑦ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑦ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高吸水性ヒドロゲル及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) (a) アクリル酸の水溶性塩及び／又はメタクリル酸の水溶性塩：アクリル酸及び／又はメタクリル酸の比率が98～10：2～90（重量比）である単量体を少くとも全共重合単量体の70重量％以上と

(b) 分子内に二個以上の(a)と共重合可能な反応性基を有する架橋剤0.001～1重量％とを水性媒体中において共重合せしめることを特徴とする高吸水性ヒドロゲル。

- (2) (a) アクリル酸の水溶性塩及び／又はメタクリル酸の水溶性塩：アクリル酸及び／又はメタクリル酸の比率が95～40：5～60（重量比）であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高吸水性ヒドロゲル。

- (3) (b) 架橋剤の割合が0.01～0.5重量％

であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高吸水性ヒドロゲル。

- (4) (a) アクリル酸の水溶性塩及び／又はメタクリル酸の水溶性塩がナトリウム塩及びカリウム塩から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高吸水性ヒドロゲル。
- (5) (b) 架橋剤が、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ジアリルフタレート、N,N,N'-トリアリルイソシアヌレートから選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高吸水性ヒドロゲル。
- (6) (a) アクリル酸の水溶性塩及び／又はメタクリル酸の水溶性塩：アクリル酸及び／又はメ

タクリル酸の比率が98～10:2～90(重量比)である単量体を少なくとも全共重合単量体の70重量%以上と、

(b)分子内に二個以上の(a)と共重合可能な反応性基を有する架橋剤0.001～1重量%から成る水性媒体混合物を噴霧又は薄膜共重合法にて共重合させることを特徴とする高吸水性ヒドロゲルの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は高吸水性ヒドロゲル及びその製造方法に関する。

さらに詳細には、各種の吸水性材料として、あるいは吸収して高度に膨潤した状態で使用される親水性ゲル材料として好適に用いることができる高吸水性ヒドロゲル及びその新規な製造法に関する。

近年、親水性高分子材料の医薬産業、食品工業あるいは農芸分野への利用が進むにつれて、特に水不溶性でかつ親水性または吸水性を有する高分子材料が各種のメンブランや液体クロマ

トゲルを製造することが困難である。

しかして、本発明者らは上述したような欠点のない吸水性ヒドロゲル及びその製造方法を見出すべく鋭意研究した結果、特定組成の単量体を共重合することにより上記不都合のない高吸水性ヒドロゲルが生成することを見出すに至った。

すなわち、本発明は、(a)アクリル酸の水溶性塩及び/又はメタクリル酸の水溶性塩：アクリル酸及び/又はメタクリル酸の比率が98～10:2～90(重量比)である単量体を少なくとも全共重合単量体の70重量%以上と、(b)分子内に二個以上の(a)と共重合可能な反応性基を有する架橋剤0.001～1重量%とを水性媒体中において共重合せしめることを特徴とする高吸水性ヒドロゲル及び前記(a)及び(b)から成る水性媒体混合物を噴霧又は薄膜共重合法にて共重合させることを特徴とする高吸水性ヒドロゲルの製造方法を提供するにある。

以下に本発明を詳細に説明する。

ト担体などの分離精製材料、微生物や植物の培地、コンタクトレンズや縫合部被覆など医療用材料あるいは吸水性や保水性を利用する種々の用途に用いられるようになった。

このような用途に対する高分子材料として、部分的に架橋されたアクリル酸ナトリウム-メチレンビスアクリルアミド共重合体(高分子加工1972年11月号第13-22頁)、部分的に架橋されたアクリル酸-アクリルアミド共重合体(特開昭54-99188号公報)を用いる方法は公知である。

しかし、前者の場合には重合反応生成物はpHの点から直接使用出来なく、それ故酸によりpH調整しなければならないが、固形物の酸処理のために均一処理が出来なく吸水性の充分満足されたヒドロゲルが製造できないという欠点がある。

また後者の場合には、アクリル酸の易重合性のために自己架橋が生じるため架橋度の制御が困難となり、均一な吸水性、保水性を有するヒ

本発明の高吸水性ヒドロゲルは、(a)アクリル酸の水溶性塩及び/又はメタクリル酸の水溶性塩(以下、(メタ)アクリル酸の水溶性塩と称す)：アクリル酸及び/又はメタクリル酸(以下、(メタ)アクリル酸と称す)の比率が98～10:2～90(重量比)である単量体を少なくとも全共重合単量体の70重量%以上と(b)分子内に二個以上の(a)と共重合可能な反応性基を有する架橋剤0.001～1重量%とを共重合せしめた共重合体である。

本発明の高吸水性ヒドロゲルに於いて(メタ)アクリル酸の水溶性塩：(メタ)アクリル酸の重量比率は98～10:2～90、好ましくは95～40:5～60の割合で共重合されており、(メタ)アクリル酸の水溶性塩の割合が10より小さくなると、(メタ)アクリル酸の自己架橋が生じ吸水性、保水性の劣ったヒドロゲルとなるし、また98より大きくなると生成固体共重合体を酸処理に付さなければならないために吸水性が低下したものが生ずるという不都合

がある。

本発明の高吸水性ヒドロゲルに於いて、分子内に二個以上の(a)と共重合可能な反応性基を有する架橋剤は一般に0.001~1重量%、好ましくは0.01~0.5重量%の割合で(a)と共重合されており、架橋剤の割合が0.001重量%より少なくなると生成ヒドロゲルの強度が低下し、一方、1重量%を越すようになるとヒドロゲルの吸水量が50%以下に低下するようになるので好ましくない。

本発明の高吸水性ヒドロゲルの製造にあたり用いられる(メタ)アクリル酸の水溶性塩としては(メタ)アクリル酸のナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、亜鉛、スズ、アルミニウム、アンモニウム等の塩を挙げることができる。特にナトリウム、カリウムの塩が好ましい。

本発明の高吸水性ヒドロゲルの製造にあたり用いられる(b)分子内に二個以上の(a)と共重合可

一、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

特に好ましくはエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレート、N, N', N''-トリアリルイソシアヌレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド等が使用される。

本発明の高吸水性ヒドロゲルに於いて、上記(a)及び(b)の外に、例えば炭素数1~18のアルキル基を有するアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和酸エステル類、炭素数1~18のアルキル基を有するビニルエステル類、スチレン類、アクリロニトリル類等を約30重量%未満の範囲で共重合させることができる。

しかして、従来公知のアクリル酸ナトリウム

能な反応性基を有する架橋剤としては(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸の水溶性塩と共重合可能なものであればよく、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等のポリオール類のジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、前記ポリオール類とマレイン酸、フマル酸などの不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類、N, N'-メチレンビスアクリルアミドなどのビスアクリルアミド類、ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類、アリル化デンプン、アリル化セルローズ、ジアリルフタレート、N, N'-トリアリルイソシアヌレ

ーメチレンビスアクリルアミド共重合体、アクリル酸-アクリルアミド共重合体を吸水性ヒドロゲルとして用いる場合には、酸又は塩基による処理が必須であり、しかも、一旦共重合させた後に上記処理を行なうために、均一処理が出来なく、吸水性の充分満足されたヒドロゲルが製造できない等の欠点がある。

これに対して、本発明の吸水性ヒドロゲルは原料として用いる(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸の水溶性塩の比率を予め調整することにより、酸又は塩基による処理を必須とせず、しかも各々単独系よりも顕著に優れた吸水性を有するヒドロゲルを製造することができるのである。

本発明の高吸水性ヒドロゲルの製造に当り、共重合は(メタ)アクリル酸又は/及び(メタ)アクリル酸の水溶性塩の重合と同様な方法で実施できるが、好適には噴霧又は薄膜共重合法が採用される。

すなわち、(メタ)アクリル酸および(メタ)

アクリル酸の水溶性塩、架橋剤及び触媒を均一に分散させた懸濁水溶液を窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の不活性ガスの約100～250℃に加熱された加熱媒質中に噴霧し、極めて短時間に重合を完結し、直接乾燥固体共重合体を得る噴霧共重合法又は前記懸濁水溶液を約60～250℃の温度に加熱された移動面上に薄膜の状態に散布し共重合させるとともに乾燥させるところの薄膜共重合法が好適である。

噴霧共重合では重合懸濁水溶液を加熱ガスと混合するのに適しておればどのような機械装置でも使用できる。

薄膜共重合では、重合懸濁水溶液を移動面上に薄膜として挾けて重合するような装置が好ましく使用できる。噴霧又は薄膜共重合の重合所要時間は極めて短く、一般に数秒で重合は完了する。重合懸濁水溶液中の単量体濃度は特に制限されるものではないが、通常約10～60重量%の混合物として用いればよい。

上述したような噴霧又は薄膜共重合方法によ

れば実質的に乾燥した均一粒径又は均一厚さを有する固体共重合体を得ることができ、吸水性ヒドロゲルとしての用途に対して極めて有効である。

触媒としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸リチウムの如き過硫酸アルカリ金属塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロリドの如きアゾ化合物又はレドフクス系等の(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸の水溶性塩の重合に公知の触媒を用いることができる。触媒の使用量は仕込み全単量体を基準にして一般に約0.01～5重量%用いられる。

本発明によってえられた非水溶性固体共重合体は用途により塩基、酸処理によってpH調整を行っても良い。前記処理の温度は特に制限されるものではないが、一般に0～100℃で該共重合体と塩基性又は酸性化合物を接触させればよい。方法としては低級アルコール等の不溶性溶媒中に懸濁させ、こ

の系に塩基性又は酸性化合物、例えば苛性アルカリ、酢酸、硫酸、塩酸またはその溶液を添加して行う方法が一般に採用される。

本発明による吸水機構は不明であるが、カルボン酸塩の電解質部分により吸水し、吸水による膨潤圧に対抗する作用を共重合によって結合した架橋剤によって行っているものと推定される。

以上の如き方法で得られる本発明の高吸水性ヒドロゲルは、はじめにも述べたように、通常は自重の10倍以上の水を吸収する能力を持つがその吸水能は吸収されるべき水が他の物質を含む場合にその物質の種類や量によって変化する。例えば、pHの異なる水に対する吸収能について言えば、pHが8～11付近の水に対して最高の吸収能を持ち、この場合には自重の100倍以上の水を吸収することができる。また、pHがこの範囲から遠ざかるにしたがつて、吸水能は低下し、特にpHが5以下の範囲では吸水能の低下が著

しい。しかしこのように酸性液に浸漬したものを、再びアルカリ液に浸漬すると吸水能は完全に復元する。すなわち、水のpHの変化によって、吸水-放水の可逆的な変化を示す。

このように本発明の吸水性高分子材料はpHがおおよそ5～12の範囲の水を吸収する場合に、特に好適な吸水材料として用いることができ、次の如き有利な点を備えている。

すなわち、第1に本発明の吸水性高分子材料はその構成する分子構造から容易に推定されるように、ほとんど毒性がなく、したがって種々の衛生材料、例えば使い捨ておしめ、タンポン、衛生綿、ほうたい、ナプキンなど人体に接する用途分野にもなんら支障なく用いられることが期待されること、第2には含水状態で長期間使用しても腐敗するおそれがなく、このため種々の産業用途、例えば油中の水の分離剤、その他の脱水または乾燥剤として、あるいは植物や土壌などの保水剤などに好適に用いられること、第3には、工業的に極めて容易に製造され、し

かも用途に応じて種々の形状に成形することができる、などの有利な点を持っている。

本発明のヒドロゲルには、その性質に悪影響を及ぼさない範囲において、着色剤、香料その他の添加剤や、無機、有機の種々の充てん剤などを加えることができる。更に本発明のヒドロゲルは、紙、繊維、布、その他の異種材料と組み合わせて用いることもできる。

以下に実施例を挙げて本発明の方法を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中ヒドロゲルの吸水率は

$$\text{吸水率} = (\text{吸水ヒドロゲル重量}) / (\text{乾燥ヒドロゲル重量}) \quad (R/g)$$

で表示した。また部数は重量単位である。

#### 実施例 1

アクリル酸 2 部、メタクリル酸 1 部、アクリル酸ナトリウム 2.1 部、メタクリル酸ナトリウム 1.1 部、エチレングリコールジメタクリレート 0.015 部、硫酸ナトリウム 1.1

このようにして得た固体重合体 3.5 部を、イソプロピルアルコール 100 部、水 20 部、水酸化ナトリウム 1.5 部のアルカリ処理溶液に分散し、60℃で 5 時間、アルカリ処理を行い、メチルアルコールで充分洗浄した後、70℃で 8 時間減圧乾燥した。得られたアルカリ処理したヒドロゲル（水分 2.1%）の吸水率は 96 で、吸水後は中心部分が白く濁った表面がややベトつきのあるヒドロゲルであった。またゲルの pH は 7.5 であった。

#### 比較例 2

アクリル酸ナトリウム 2.3 部、メタクリル酸ナトリウム 1.2 部、エチレングリコールジメタクリレート 0.015 部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で薄膜共重合した。得られたヒドロゲル（水分 3.2%）の吸水率は 350 で透明なヒドロゲルであった。またゲルの pH は 11.3 であった。このようにして得た固体重合体 3.5 部をメチルア

部、完全ケン化ポリビニルアルコール 5% 水溶液 3 部を水 100 部に攪拌下添加した後、<sup>1</sup>N<sub>2</sub> をバブリング懸濁水溶液を調整した。この懸濁水溶液に過硫酸アンモニウム 0.07 部を攪拌下に添加した後、窒素ふん囲気下で直径 30mm のステンレススチール製の加熱回転ドラム（100℃、20 分/回転）上に滴下し薄膜共重合した。乾燥した固体共重合体（水分 3.0%）を円筒表面からかき取った。このようにして得られたヒドロゲルの吸水率は 423 で吸水後、透明で表面のベトツキのない強度のあるヒドロゲルであった。またゲルの pH は 7.8 であった。

#### 比較例 1

アクリル酸 2.3 部、メタクリル酸 1.2 部、エチレングリコールジメタクリレート 0.015 部を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で薄膜共重合した。得られたヒドロゲルの吸水率は 30 で白く濁ったヒドロゲルであった。またゲルの pH は 2.8 であった。

ルコール 100 部、水 20 部に分散し、酢酸 1.2 部添加後 50℃、1 時間、酸処理を行ない、メチルアルコールで充分洗浄した後 70℃で 8 時間減圧乾燥した。得られた酸処理したヒドロゲル（水分 2.5%）の吸水率は 120 で表面が白く濁ったヒドロゲルであった。またゲルの pH は 7.6 であった。

#### 比較例 3

実施例 1 においてエチレングリコールジメタクリレートを添加せずに薄膜重合を行った。得られたヒドロゲルは、水に浸すと膨潤し、表面がドロドロになり、強度の非常に弱いヒドロゲルであった。

#### 比較例 4

実施例 1 においてエチレングリコールジメタクリレートを 5 部添加して薄膜重合した。得られたヒドロゲルの吸水率は 20 であった。

#### 実施例 2

アクリル酸 2.4 部、アクリル酸カリウム 1.6 部、エチレングリコールジアクリレート

0.004部、酢酸ビニル10部、ヒドロキシプロポキシメチルセルロース5%水溶液20部を水150部に攪拌下添加した後、 $N_2$ をバブリングし懸濁水溶液を調整した。この懸濁水溶液に2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ヒドロクロリド0.1部を攪拌下に添加した。この懸濁水溶液を毎分55mlの速度で直径5cmの回転円盤上(40,000回転/分)に供給する。この円盤は直径60cmの垂直円筒によつてかこまれている。

また円盤表面に温度130℃の加熱噴射窒素を毎分6mlの速度で加えることにより、噴霧共重合した。これにより固体重合体粉末(水分4.3%)が得られた。このようにして得られたヒドロゲルは、吸水率600で吸水後透明で表面のベトツキのない強度のあるヒドロゲルであつた。またゲルのpHは5.5であつた。

#### 比較例 5

アクリル酸40部、酢酸ビニル10部、エ

して得た固体重合体40部を、メチルアルコール110部、30%硫酸水溶液73部の酸処理液に分散し、比較例2と同様の方法で酸処理したヒドロゲルの吸水率は150で、吸水後、表面が白く濁つたヒドロゲルであつた。またゲルのpHは5.3であつた。

#### 実施例 3

アクリル酸10部、アクリル酸カリウム5部、メタクリル酸カリウム10部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル5部、ジエチレングリコールジアクリレート0.15部、部分ケン化ポリビニルアルコール5%水溶液20部を水100部に攪拌下添加した後、 $N_2$ をバブリングし懸濁水溶液を調整した。この懸濁水溶液に過硫酸カリウム0.055部を攪拌下に添加した後、窒素ふん囲気下で実施例1で使用したと同様の加熱回転ドラム(150℃ 5分/回転)上で薄膜共重合した。このようにして得られたヒドロゲルの吸水量は280で、吸水後は透明で表面のベトツキ

チレングリコールジアクリレート0.004部を実施例2と同様の方法で噴霧共重合した。得られたヒドロゲルの吸水率は10で白く濁つたヒドロゲルであつた。

またゲルのpHは2.7であつた。このようにして得た固体重合体40部を、イソプロピルアルコール110部、水25部、水酸化ナトリウム10部のアルカリ処理液に分散し、比較例1と同様の方法でアルカリ処理したヒドロゲルの吸水率は80で、吸水後は白く濁つた部分のある、表面がややベトつくヒドロゲルであつた。またゲルのpHは5.0であつた。

#### 比較例 6

アクリル酸カリウム40部、酢酸ビニル10部、エチレングリコールジアクリレート0.004部を実施例2と同様の方法で噴霧共重合した。得られたヒドロゲルの吸水率は400で、吸水後は透明なヒドロゲルであつた。またゲルのpHは10.5であつた。このように

のない強度のあるヒドロゲルであつた。またゲルのpHは6.1であつた。

#### 実施例 4

メタクリル酸15部、メタクリル酸ナトリウム15部、ジアリルフタレート0.003部、ポリアクリル酸ナトリウム5%水溶液10部、ラウリル硫酸ナトリウム0.1部を水150部に攪拌下、添加した後、 $N_2$ をバブリングし、懸濁水溶液を調整した。この懸濁水溶液に2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)-ヒドロリド0.1部を攪拌下に添加した後、窒素ふん囲気下で実施例1で使用したと同様の加熱回転ドラム(80℃ 2時間/回転)上で薄膜共重合した。このようにして得られたヒドロゲルの吸水量は250でゲルのpHは5.8であつた。

#### 実施例 5

アクリル酸2部、メタクリル酸10部、アクリル酸ナトリウム18部、アクリル酸メチル3部、ジエチレングリコールジメタクリレ

ート0.009部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部を水100部中に攪拌下、添加した後、 $N_2$ をバブリングし懸濁水溶液を調整した。この懸濁水溶液に過硫酸アンモニウム0.15部を攪拌下に添加した後、窒素ふん囲気下で実施例1で使用したと同様な加熱ドラム(150℃ 2分/回転)上で薄膜共重合した。このようにして得られたヒドロゲルの吸水量350であり、ゲルのpHは6であつた。

#### 実施例6

アクリル酸14部、アクリル酸ナトリウム16部、N, N', N'-トリアリルイソシアヌレート0.01部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1部を水100部中に攪拌下で添加した後、 $N_2$ バブリングし、懸濁水溶液を調整した。この懸濁水溶液に過硫酸カリウム0.17部を攪拌下で添加した後、実施例2と同様な操作により150℃の加熱窒素ふん囲気下で噴霧共重合した。このよ

うにして得られたヒドロゲルは、吸水率450のヒドロゲルであつた。またゲルのpHは6.2であつた。

#### 実施例7

アクリル酸10部、メタクリル酸2部、アクリル酸カリウム1.8部、N, N'-メチレンビスアクリルアミド0.016部、完全ケン化ポリビニルアルコール5%水溶液3部を水100部に攪拌下、添加した後、 $N_2$ をバブリングして懸濁水溶液を調整した。この懸濁水溶液に過硫酸アンモニウム0.004部を攪拌下に添加した後、実施例2と同様な操作により220℃の加熱窒素ふん囲気下で噴霧共重合した。このようにして得られたヒドロゲルは吸水率700であり、ゲルのpHは6.1であつた。